

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

DE 4325656 A1 19950216 DE 4325656 A 19930730 C03B-027/04 199512  
 JP 7069669 A 19950314 JP 94180258 A 19940801 C03C-003/093 199519  
 DE 4325656 C2 19960829 DE 4325656 A 19930730 C03B-027/04 199639  
 US 5656558 A 19970812 US 94283853 A 19940801 C03C-003/087 199738  
 US 5763343 A 19980609 US 94283853 A 19940801 C03C-003/093 199830  
 US 97789426 A 19970129

EP 638526 B1 19980819 EP 94109227 A 19940615 C03C-003/093 199837  
 DE 59406718 G 19980924 DE 506718 A 19940615 C03C-003/093 199844  
 EP 94109227 A 19940615

Priority Applications (No Type Date): DE 4325656 A 19930730

Cited Patents: 5.Jnl.Ref; DE 2941215; DE 3001944; DE 4230607; GB 2067549;  
 JP 60042247; JP 61281041; SU 1284959; US 36730449; US 3984252

Patent Details:

Patent Kind Lan Pg Filing Notes Application Patent

EP 638526 A1 G 12

Designated States (Regional): CH DE DK ES FR GB LI NL SE

DE 4325656 A1 9

JP 7069669 A 13

DE 4325656 C2 10

US 5763343 A Div ex US 94283853

Div ex US 5656558

EP 638526 B1 G

Designated States (Regional): CH DE DK ES FR GB LI NL SE

DE 59406718 G Based on EP 638526

Abstract (Basic): EP 638526 A

A glass body prestressed on a commercial air prestressing device has a high loading capacity against thermally or mechanically induced stress and safety glass properties according to DIN1249 or BS6206. The body has a heat expansion coefficient ( $\alpha_{20/300}$ ) of  $3.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , specific heat stress ( $\phi$ ) of  $0.3\text{--}0.5 \text{ N}/(\text{mm}^2 \times \text{K})$ , glass transition temp ( $T_g$ ) of  $535\text{--}850^\circ\text{C}$ , is a product from specific heat stress of  $180\text{--}360 \text{ N}/\text{mm}^2$ , temp at viscosity of  $1013 \text{ dPas}$  above  $560^\circ\text{C}$ , temp at viscosity of  $107.6 \text{ dPas}$  above  $830^\circ\text{C}$ , and temp at viscosity of  $104 \text{ dPas}$  above  $1300^\circ\text{C}$ .

USE - The body can be used as glass panes for fire protection glazes, e.g. for glass doors, oven doors and protection for lamps.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5656558 A

A tempered glass body in a form suitable for use as a fire and safety glass pane, having in the tempered state the following properties:

- a compressive stress of at least  $80 \text{ N}/\text{mm}^2$  to about  $120 \text{ N}/\text{mm}^2$ ,
- a coefficient of thermal expansion  $\alpha_{20/300}$  between 3 and 6 multiply  $10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,
- a specific thermal stress  $\phi$  between  $0.3$  and  $0.5 \text{ n}/(\text{mm}^2 \text{ multiply K})$ ,
- a glass transition temperature  $T_g$  between  $535^\circ\text{C}$  and  $850^\circ\text{C}$ ,

- a product of the specific thermal stress  $\phi$  multiplied by  $(T_g - 20^\circ\text{C})$  between  $180$  and  $360 \text{ N}/\text{mm}^2$ ,
- a temperature at a viscosity of  $1013 \text{ dPas}$  above  $560^\circ\text{C}$ ,
- a softening temperature at a viscosity of  $107.6 \text{ dPas}$  above  $830^\circ\text{C}$ ,

- a working temperature at a viscosity of  $104 \text{ dPas}$  (working temperature) below  $1300^\circ\text{C}$ ,

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

said glass consisting essentially of the following composition in weight percent based on oxides: - SiO<sub>2</sub> 57-64 - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-6 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12-17 - MgO 0-6 - CaO 5-19 - SrO + BaO 0-6.5 - ZnO 0-7 - ZrO<sub>2</sub> 1-5.5 - CeO<sub>2</sub> 0-8 - TiO<sub>2</sub> 0-4.5 - MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO + ZrO<sub>2</sub> + CeO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> 16-26.

Derwent Class: L01; Q43; Q48

International Patent Class (Main): C03B-027/04; C03C-003/087; C03C-003/093

International Patent Class (Additional): C03C-003/095; C03C-027/12; E04B-001/94; E06B-005/16

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

3 2 37029



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 43 25 656 A 1

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 03 B 27/04  
C 03 C 3/093  
E 04 B 1/94  
C 03 C 27/12  
// E06B 5/16

21 Aktenzeichen: P 43 25 656.2  
22 Anmeldetag: 30. 7. 93  
43 Offenlegungstag: 16. 2. 95

DE 43 25 656 A 1

71 Anmelder: Schott Glaswerke, 55122 Mainz, DE	72 Erfinder: Brix, Peter, Dr., 55126 Mainz, DE; Kiefer, Werner, Dr., 55126 Mainz, DE; Leroux, Roland, Dr., 55271 Stadecken-Elsheim, DE
---	---

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Brandschutzsicherheitsglasscheibe

57 Es werden Brandschutzgläser aus Hartglas beschrieben, die auf einer herkömmlichen Vorspannanlage mit Wärmeübergangszahlen von etwa 200-500 W/(m<sup>2</sup> x K) vorspannbar sind und die in vorgespanntem Zustand eine Feuerwiderstandsdauer von mindestens 30 Minuten nach DIN 4102 sowie die Sicherheitseigenschaften nach DIN 1249 (Krümelbruch) besitzen. Um die Kombination von Feuerwiderstandsdauer und Sicherheitseigenschaften zu erreichen, müssen die Gläser einen Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  zwischen 3 und 6 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> besitzen, einer spezifischen Wärmespannung  $\phi$  zwischen 0,3 und 0,5 N/(mm<sup>2</sup> x K), eine Glastransformationstemperatur T<sub>g</sub> zwischen 535 und 850°C, ein Produkt aus spezifischer Wärmespannung  $\phi \times (T_g - 20^\circ\text{C})$  zwischen 180 und 360 N/mm<sup>2</sup>, einen oberen Kühlpunkt (Temperatur bei der Viskosität 10<sup>13</sup> dPas) über 560°C, einen Erweichungspunkt (Temperatur bei der Viskosität 10<sup>7,6</sup> dPas) über 830°C und einen Verarbeitungspunkt (Temperatur bei der Viskosität 10<sup>4</sup> dPas) unter 1300°C.

DE 43 25 656 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen vorspannbaren Glaskörper, insbesondere in Form einer Glasplatte oder Glas-scheibe, die in vorgespanntem Zustand zur Herstellung von thermisch hochbelastbaren Verglasungen, Brand-schutzverglasungen mit Sicherheitsglasanforderungen geeignet ist.

Brandschutzverglasungen müssen einschließlich Rahmen und Halterungen entsprechend den Feuerwiderstandsklassen dem Durchtritt von Feuer und Rauch widerstehen. Brandschutzverglasungen werden in Deutsch-land gemäß den Feuerwiderstandsklassen G30, G60, G90 und G120 klassifiziert. Durch den Einbau in den Rahmen wird die Verglasung durch die Glashalteleiste des Rahmens am Rand abgedeckt. Bei Feuerausbruch entsteht zwischen abgedecktem Scheibenrand und freier Scheibenmitte eine Temperaturdifferenz, die je nach der Tiefe und Art der Randabdeckung zwischen 200 und 350 K betragen kann. Die Feuerwiderstandsdauer bei einem Normbrand nach DIN 4102 hängt in erster Linie ab von der Erweichungstemperatur EW, der Scheiben-größe, der Scheibendicke und der Randabdeckung sowie von der Absorption, Reflexion und Wärmeleitfähigkeit des Glases ab. Je breiter die Randabdeckung ist, desto länger wird ein Herausrutschen der Verglasung aus dem Rahmen verhindert. Als Erweichungstemperatur eines Glases wird nach DIN 52312 Teil 3 die Temperatur angegeben, bei der das Glas eine Viskosität von  $10^{7,6}$  dPas besitzt. Das ist etwa die Viskosität, bei der Glasbläser Glasartikel verformen.

Bei Gebäudeverglasungen müssen die Verglasungen oft mehrere Anforderungen gleichzeitig erfüllen. Brand-schutzverglasungen, die z. B. in Türen eingebaut werden, müssen im täglichen Gebrauch neben dem Brandschutz auch die Sicherheit der Benutzer gewährleisten. So dürfen die Verglasungen bei mechanischer Beanspruchung nicht leicht zu Bruch gehen. Falls es dennoch, z. B. durch Sturz in die Verglasung zu einem Bruch der Scheibe kommt, dürfen bei der Zerstörung der Verglasung nur kleine, stumpfkantige Krümel entstehen (DIN 18361, Abschnitt 2.3.6.3).

In der Praxis werden derzeit drei Typen von monolithischen Gläsern für Brandschutzverglasungen benutzt. Am häufigsten wird das aus Kalk-Natron-Glas bestehende Drahtglas eingesetzt. Bei Brandausbruch zerspringt das Drahtglas bereits nach wenigen Minuten. Die Glasteile werden jedoch durch das punktgeschweißte eingelagerte Drahtgeflecht zusammengehalten. Drahtgläser können in Spezialkonstruktionen mit relativ kleinen Schei-benabmessungen dem Feuer bis zu 60 Minuten widerstehen. Bei mechanischer Belastung zerbrechen Drahtglä-ser allerdings leichter als normale Glasscheiben gleicher Dicke, da sie durch das Drahtgeflecht im Glasinneren feine Risse aufweisen. Bei ihrer mechanischen Zerstörung können schwere Verletzungen hervorgerufen werden, weil sich Widerhaken bilden. Ein weiterer Nachteil der Drahtgläser ist das wenig ansprechende Erscheinungs-bild.

Thermisch hochvorspannte Kalk-Natron-Gläser (z. B. Floatglas) werden ebenfalls als Brandschutzvergla-sungen eingesetzt. Aufgrund des hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten dieser Gläser besitzen derartige Glas-scheiben selbst mit einer hohen Druckvorspannung von  $120 \text{ N/mm}^2$  — abhängig von der Scheibendicke — nur eine Temperaturunterschiedsfestigkeit (TUF) zwischen kaltem Scheibenrand und heißer Scheibenmitte von etwa 200 bis 220 K. Die Temperaturunterschiedsfestigkeit charakterisiert die Eigenschaft einer Scheibe, der Temperaturdifferenz zwischen heißer Scheibenmitte und kaltem Scheibenrand standzuhalten. Als Kenngröße für die TUF wird die Temperaturdifferenz in Kelvin zwischen der maximalen Temperatur der heißen Scheiben-oberfläche im Scheibenmittenbereich und der Temperatur des (überdeckten) kalten Scheibenrandes angegeben, bei deren Überschreiten in der Regel ein Spannungsbruch auftritt. Die Temperaturunterschiedsfestigkeit (TUF) wird nach folgender Standardmeßmethode ermittelt: Platten (ca.  $25 \times 25 \text{ cm}^2$ ) werden im Plattenmittenbereich (Fläche ca.  $254 \text{ cm}^2$ ) definiert aufgeheizt, der Scheibenrand in einer Breite von 2 cm wird auf Raumtemperatur gehalten. Das hierbei eingestellte Flächenverhältnis von kalter zu beheizter Fläche ist so gewählt, daß die nach der Standard-Meßmethode ermittelte maximal zulässige Temperaturdifferenz auf die meisten praxisüblichen Einbausituationen direkt übertragbar ist. Als TUF-Werte wird diejenige Temperaturdifferenz zwischen heißer Scheibenmitte und kaltem Scheibenrand angegeben, bei der 5 oder weniger Prozent der Proben durch Bruch ausfallen.

Damit die bei Kalk-Natron-Gläsern für eine Brandschutzverglasung sehr geringe TUF im Brandfalle nicht überschritten wird, ist nur eine schmale Halteleiste, entsprechend einem geringen Glaseinstand von 10 mm oder darunter erlaubt, was zu einer schnelleren Erwärmung des Scheibenrandes führt. Auch die Erweichungstempe-ratur von Kalk-Natron-Glas (Floatglas) liegt mit etwa  $780^\circ\text{C}$  relativ niedrig, so daß Brandschutzverglasungen aus thermisch vorgespanntem Kalk-Natron-Glas nur in speziellen Rahmensystemen und in bestimmten Schei-bengrößen und Scheibendicken dem Feuer 30 Minuten widerstehen können und damit lediglich die unterste Feuerwiderstandsklasse von G30 erfüllen. Die Forderungen bezüglich Sicherheitsglas (Krümelbruch) werden von diesen Gläsern jedoch erfüllt.

Das dritte gebräuchliche Brandschutzglas ist ein thermisch vorgespanntes Borosilikatglas mit niedrigem Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  von  $3,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Mit herkömmlichen Luftvorspannanlagen, mit denen sich eine Wärmeübergangszahl von etwa 300 Watt pro  $(\text{m}^2 \times \text{K})$  erreichen läßt, kann in diesem Glas nur eine maximale Druckvorspannung von etwa  $50-60 \text{ N/mm}^2$  erreicht werden. Trotz dieser geringen Druckvor-spannung besitzen die Gläser jedoch aufgrund der niedrigen spezifischen Wärmespannung  $\phi$  von 0,25 eine Temperaturunterschiedsfestigkeit von über 400 K. Die spezifische Wärmespannung  $\phi$  errechnet sich gemäß der Gleichung  $\phi = \alpha \times E / (1 - \mu)$ . Dabei bedeutet E der Elastizitätsmodul  $\text{N/mm}^2$  und  $\mu$  die Poisson Konstante. Diese Brandschutzverglasungen widerstehen dem Aufheizprozeß bei Brandbeginn auch mit einer Randabdek-kung von 20–30 mm. Aufgrund der höheren Erweichungstemperatur von  $820^\circ\text{C}$  widerstehen diese Brand-schutzverglasungen, je nach Konstruktion, dem Feuer über 90–120 Minuten. Die geringe Vorspannung von  $50-60 \text{ N/mm}^2$  reicht zwar zur Kompensation der thermischen Spannungen in der Aufheizphase eines Brandes aus, jedoch nicht, um die Verglasung bei einer mechanischen Zerstörung in feine Krümel gemäß DIN 1249 Teil



12 zerfallen zu lassen. Diese Verglasungen können somit nicht für alle Anwendungsfälle Verwendung finden.

Es ist zwar bekannt, daß durch Abschrecken der Gläser durch Eintauchen in ölüberschichtetes Wasser ein um den Faktor etwa 10 höherer Wärmeübergang gegenüber dem Abschrecken mit Luft erreicht werden kann. Dadurch ist es grundsätzlich möglich, eine Druckvorspannung von etwa 100 N/mm<sup>2</sup> in einer 5 mm dicken Scheibe aus Borosilikatglas mit einer Wärmeausdehnung von nur  $3,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  zu erzeugen. Die Temperaturunterschiedsfestigkeit wird dadurch auf etwa 600 K erhöht und die Verglasung zerfällt bei ihrer mechanischen Zerstörung in feine Krümel.

Diese erhöhte Temperaturunterschiedsfestigkeit würde zwar eine breitere Randabdeckung erlauben, aber eine Randabdeckung von über 30 mm bringt bezüglich der Feuerwiderstandsdauer keine nennenswerten Vorteile mehr und kommt daher in der Praxis auch nicht zur Anwendung. Die Vorspannung der Gläser durch Abschrecken in ölüberschichtetem Wasser hat gegenüber dem Abschrecken mit Luft erhebliche Nachteile, wodurch der Einsatz zur Herstellung von Brandsicherheitsgläsern bisher weitgehend verhindert worden ist. Zum einen ist das Verfahren technisch aufwendiger und erheblich kostenintensiver als das Abschrecken mit Luft in herkömmlichen Luftvorspannanlagen und zum anderen müssen für das Abschrecken in ölüberschichtetem Wasser die Scheiben vertikal an Zangen hängend aufgeheizt und abgeschreckt werden. Die Zangeneindrücke stellen jedoch bei Verglasungen immer eine besondere ästhetische Schwachstelle dar.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, Glasscheiben zu finden, die sich in einer herkömmlichen Luftvorspannanlage mit einem Wärmeübergangskoeffizienten von etwa 200 bis 550 Watt pro (m<sup>2</sup> × K) bei 1 bis 19 kPas Anblasdruck so hoch vorspannen lassen, daß sie bei der mechanischen Zerstörung in feine Krümel gemäß DIN 1249 zerfallen, die andererseits im Brandfall jedoch als Brandschutzverglasung auch in großen Abmessungen in praxisüblichen Rahmensystemen dem Feuer je nach Ausführung 30–120 Minuten sicher widerstehen und die ein einwandfreies ästhetisches Bild (kein Draht, keine Zangeneindrücke) besitzen.

Diese Aufgabe wird durch die in Patentanspruch 1 beschriebene Glasscheibe gelöst.

Der Wärmeausdehnungskoeffizient  $\alpha_{20/300}$  der Gläser soll zwischen  $3$  und  $6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  liegen. Gläser mit derartig niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten werden auch als Hartglas bezeichnet. Die spezifische Wärmespannung  $\phi$  soll zwischen 0,3 und 0,5 N/(mm<sup>2</sup> × K) liegen. Die spezifische Wärmespannung  $\phi$  errechnet sich gemäß der Gleichung  $\phi = E \times \alpha / (1 - \mu)$ , wobei  $\alpha$  der Wärmeausdehnungskoeffizient,  $E$  der Elastizitätsmodul und  $\mu$  die Poissonzahl ist. Elastizitätsmodul  $E$  wird mit 65 GPa und die Poissonzahl  $\mu$  mit 0,2 als konstanter Wert angenommen, da sie sich kaum mit der Zusammensetzung der Gläser ändern. Brandschutzverglasungen sollen eine Temperaturunterschiedsfestigkeit von mindestens 330, bevorzugt 350, insbesondere mindestens 400 K aufweisen, um die raschere Aufheizung der Scheibenmitte (bei kaltem Scheibenrand) bei Ausbruch eines Brandes sicher zu überstehen bei einer ausreichend breiten Randabdeckung. Als Brandschutzverglasungen werden im allgemeinen Scheiben mit einer Dicke zwischen 5 und 7 mm eingesetzt, wobei aus Kostengründen im allgemeinen Scheiben von 5 mm Dicke bevorzugt werden. Damit thermisch vorgespannte Scheiben bei ihrer mechanischen Zerstörung in feine Krümel zerfallen und damit die Sicherheitseigenschaften gemäß DIN 1249 (Krümelbruch) erfüllen, müssen sie in der Regel eine Druckvorspannung von mindestens 80 N/mm<sup>2</sup> aufweisen. Ist jedoch die Druckvorspannung zu hoch, d. h. deutlich über 120 N/mm<sup>2</sup>, dann besteht die Gefahr, daß es durch Fehler im Glasinneren (z. B. Kristalle oder mikrokleine Partikel) zur direkten oder verzögerten Selbstzerstörung der Scheibe kommen kann.

Die Temperaturunterschiedsfestigkeit einer Scheibe ist abhängig von dem Quotienten aus der Gesamtfestigkeit der Scheibe und der spezifischen Wärmespannung  $\phi$ . Die theoretische Gesamtfestigkeit der Scheibe setzt sich ihrerseits zusammen aus der Grundfestigkeit des Glases ( $\sigma_G$ ) und der Druckvorspannung ( $\sigma_v$ ). Unter der Forderung einer maximalen Druckvorspannung von 120 N/mm<sup>2</sup> und einer minimalen Temperaturunterschiedsfestigkeit von 350 K ergibt sich eine obere Grenze für die spezifische Wärmespannung von etwa 0,5 N pro (mm<sup>2</sup> × K). Für eine minimale Druckvorspannung von etwa 80 N/mm<sup>2</sup> und einer Temperaturunterschiedsfestigkeit von 400 K ist ein Wärmespannungsfaktor von  $0,3 \text{ N pro (mm}^2 \times \text{K)}$  erlaubt.

Es ist bekannt, daß bei einer vorgegebenen Vorspannanlage (konstanter Wärmeübergang), die in der Glasscheibe erzeugte Druckvorspannung  $\sigma_v$  umso größer ist, je höher die Wärmeausdehnung  $\alpha$  bzw. der Wärmespannungsfaktor  $\phi$  ist. Während jedoch die spezifische Wärmespannung  $\phi$  für eine hohe Temperaturunterschiedsfestigkeit möglichst niedrig sein soll, muß er für die Erzeugung einer ausreichenden Druckvorspannung möglichst groß sein. Es wird daher beschrieben (DE 30 01 944), daß Hartgläser ( $\alpha \leq 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) mit einer spezifischen Wärmespannung  $< 0,5 \text{ N pro (mm}^2 \times \text{K)}$  durch Abschrecken mit Luft eine für die Verwendung als Sicherheitsglas ausreichende Vorspannung nicht erzeugt werden kann.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß derartige Gläser auch mit einer herkömmlichen Luftvorspannanlage so hoch vorgespannt werden können, daß sie eine Temperaturunterschiedsfestigkeit von wenigstens 350 K und gleichzeitig die Eigenschaft eines Sicherheitsglases haben, wenn ihr Produkt aus Wärmespannungskoeffizient  $\phi \times (T_g - 20^\circ \text{C})$  zwischen 180 und 360 N/mm<sup>2</sup> und ihre Transformationstemperatur  $T_g$  zwischen 535 und 850°C liegen.

Es hat sich gezeigt, daß durch Erhöhung der Transformationstemperatur des Glases sowohl die Druckvorspannung, als auch in Folge dieser Druckvorspannung die Temperaturunterschiedsfestigkeit erhöht werden.

Obwohl prinzipiell für die Transformationstemperatur  $T_g$  nach oben keine Grenze gesetzt ist, sollte ein  $T_g$  von 850°C, vorzugsweise 750°C nicht überschritten werden, da sonst die Gefahr besteht, daß die Verglasung im Brandfall durch den sich verziehenden Stahlrahmen zerstört wird, da das Glas noch nicht weich genug ist. Darüber hinaus steigen mit steigendem  $T_g$  natürlich auch die Investitions- und Betriebskosten für den Aufheizofen, da die Scheibe vor dem Abschrecken über  $T_g$  erhitzt werden muß. Sinkt die Transformationstemperatur  $T_g$  unter 535°C, so kann die gewünschte Vorspannung im allgemeinen nicht mehr erreicht werden.

Weiterhin muß zur Erreichung der beiden Ziele Feuerwiderstandsdauer und Vorspannung (Krümelbruch) bei den Glasscheiben das Produkt aus spezifischer Wärmespannung  $\phi \times (T_g - 20^\circ \text{C})$  zwischen 180 und 360 N/mm<sup>2</sup>

liegen. Überschreitet man diesen Bereich, so sinkt die Temperaturunterschiedsfestigkeit. Unterschreitet man den Wert von 180 N/mm<sup>2</sup>, so lassen sich mit diesen Gläsern auf herkömmlichen Luftvorspannanlagen keine Sicherheitsgläser mehr herstellen.

Die Vorspannung soll in einer herkömmlichen Luftvorspannanlage erfolgen können, d. h. Luftvorspannanlagen, mit denen auch herkömmlicherweise Kalk-Natron-Gläser bis zu einer Dicke von minimal 2,8 mm vorgespannt werden können. In diesen Anlagen findet das Vorspannen durch Anblasen mit Luft unter einem Anblasdruck von 1—10 kPas statt. Dabei wird ein Wärmeübergang von etwa 200—550 W/(m<sup>2</sup> × K) erreicht. Derzeit übliche Anlagen arbeiten im Bereich von Wärmeübergängen von etwa 300 W/(m<sup>2</sup> × K). Unterhalb eines Wärmeübergangs von 200 W/(m<sup>2</sup> × K) läßt sich im allgemeinen keine ausreichende Vorspannung mehr erzielen. Die Verwendung einer Vorspannanlage mit Wärmeübergangszahlen von mehr als 550 W/(m<sup>2</sup> × K) ist durchaus möglich, jedoch ist eine Steigerung der Wärmeübergangszahlen bei Luftvorspannanlagen mit einem erhöhten technischen Aufwand verbunden. Für Bauverglasungen sind horizontale Vorspannanlagen bevorzugt, da hierbei störende Zangeneindrücke im vorgespannten Glas vermieden werden können.

Brandversuche haben gezeigt, daß die Erweichungstemperatur der Gläser über 830°C, insbesondere über 860°C liegen soll. Eine höhere Erweichungstemperatur hat den Vorteil, daß entweder größere Verglasungen bei gleicher Feuerwiderstandsklasse erreicht werden können oder daß gleich große Verglasungen die nächsthöhere Feuerwiderstandsklasse erreichen. Es können bei höheren Erweichungstemperaturen unter Umständen auch dünnere, z. B. 5 mm dicke Scheiben anstelle von 7 mm dicken Scheiben eingesetzt werden. Unter Erweichungstemperatur wird die Temperatur verstanden, bei der das Glas eine Viskosität von 10<sup>7,6</sup> dPas besitzt.

Da an die Brandschutzverglasungen hohe Qualitätsanforderungen hinsichtlich der Freiheit von Blasen und Schlieren gestellt werden, soll die Verarbeitungstemperatur V<sub>A</sub>, das ist die Temperatur, bei der die Viskosität des Glases 10<sup>4</sup> dPas besitzt (Verarbeitungspunkt) nicht über 1300°C, vorzugsweise nicht über 1280°C liegen. Gläser mit solchen Verarbeitungspunkten können noch auf Floatglasanlagen produziert werden.

Schließlich soll auch die Temperatur des oberen Kühlpunktes, d. h. die Temperatur bei der Viskosität des Glases von 10<sup>13</sup> dPas über 560°C liegen, um Abdrücke der Transportwalzen der Vorspannanlage auf dem Glas zu vermeiden. Bevorzugt wird ein Bereich für den oberen Kühlpunkt von 600 bis 620°C.

Die folgenden Gleichungen zeigen den Zusammenhang zwischen Wärmeübergangszahl α, Vorspannung σ<sub>V</sub>, Grundfestigkeit des Glases σ<sub>G</sub>, der Temperaturunterschiedsfestigkeit TUF, der Scheibendicke d und der Glas-  
transformationstemperatur T<sub>g</sub>.

$$\varphi = \frac{\sigma_V + \sigma_G}{TUF}$$

$$B = \frac{\alpha' \times d/2}{\lambda \ddot{u} \alpha' \times d/2}$$

$$\sigma_V/B = \varphi \times (T_g - T_\infty)$$

Zur Erleichterung der Rechnungen können einige Vereinfachungen vorgenommen werden: Für alle Gläser kann eine Grundfestigkeit σ<sub>G</sub> von 50 N/mm<sup>2</sup> und eine Wärmeleitfähigkeit von 1,45 W/(m × K) als Konstante angenommen werden, da diese Werte kaum von der Glaszusammensetzung abhängig sind. Für T<sub>∞</sub> kann die Raumtemperatur (20°C) eingesetzt werden. In der Tabelle 1 sind einige Beispiele für die Glas-  
transformationstemperatur bei unterschiedlichen Vorgaben für die Vorspannung σ<sub>V</sub>, die Temperaturunterschiedsfestigkeit TUF und die Scheibendicke d zusammengestellt.

Tabelle 1

Nr.	$\sigma_v$	TUF	$\nu$	d	B	$\sigma_v/B$	$\sigma_v/(B \cdot \nu)$	Tg
1	80	350	0,37	7	0,42	191	515	535
2	80	350	0,37	5	0,34	235	635	655
3	120	350	0,49	7	0,42	285	581	601
4	120	350	0,49	5	0,34	353	720	740
5	80	400	0,325	7	0,42	191	588	608
6	80	400	0,325	5	0,34	235	723	743
7	120	400	0,425	7	0,42	285	670	690
8	120	400	0,425	5	0,34	353	830	850

Borosilikatgläser mit Glastransformationstemperaturen bis zu 600°C eignen sich für Vorspannungen  $\sigma_v$  bis 120 N/mm<sup>2</sup> bei Scheibendicken von etwa 7 mm, siehe dazu Tabelle 1 Nr. 3.

Borosilikatgläser, die die erforderlichen Eigenschaften besitzen, sind in folgendem Zusammensetzungsbereich (in Gew.-% auf Oxidbasis) zu finden:

SiO<sub>2</sub> 73–78; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9–12; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,5–4; Na<sub>2</sub>O 1–5; K<sub>2</sub>O 1–5; Li<sub>2</sub>O 0–4;  $\Sigma$  Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + Li<sub>2</sub>O 5–7; MgO 0–3; CaO 1–3; BaO + SrO 0–2; ZnO 1–2; ZrO<sub>2</sub> 0,5–3;  $\Sigma$  MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO + ZrO<sub>2</sub> 6–10 sowie ggf. noch Läutermittel wie Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> oder NaCl in den üblichen Mengen. Sowohl die Erweichungstemperaturen bis 860°C als auch die Verarbeitungstemperaturen unterhalb 1300°C liegen bei diesen Gläsern im geforderten Bereich.

Für noch höhere Vorspannungen oder geringere Scheibendicken können nur noch Alumosilikatgläser mit einer Glastransformationstemperatur Tg > 650°C eingesetzt werden. Alumosilikatgläser, die die erforderlichen Eigenschaften besitzen, befinden sich in dem Zusammensetzungsbereich (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

SiO<sub>2</sub> 57–64; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0–6; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12–17; MgO 0–6; CaO 5–19; SrO + BaO 0–6,5; ZnO 0–7; ZrO<sub>2</sub> 1–5,5; CeO<sub>2</sub> 0–8; TiO<sub>2</sub> 0–4,5;  $\Sigma$  MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO + ZrO<sub>2</sub> + CeO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> 16–26; sowie ggf. noch übliche Läutermittel wie NaCl, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den üblichen Mengen.

Mit zunehmender Branddauer und damit zunehmender Scheibentemperatur steigt die Gesamttransmission des Glases an. Dies hat zur Folge, daß die Wärmestrahlung auf der dem Brand abgewandten Seite der Scheibe mit zunehmender Branddauer ansteigt. Dadurch sind die Einsatzgebiete dieser Gläser eingeschränkt, insbesondere dann, wenn sich vor der Brandschutzverglasung auf der dem Feuer abgekehrten Seite leicht entzündliche Materialien befinden oder Fluchtwege für Menschen oder Tiere gesichert werden müssen.

Um diese Wärmestrahlung abzumindern, kommen Mehrfachverglasungen zum Einsatz, bei denen wärmeverbrauchende bzw. intumeszierende Zwischenschichten angebracht sind, die bei großer Hitze aufschäumen oder durch Verdampfen oder Eintrübung die Scheibentemperatur auf der dem Feuer abgekehrten Seite absenken. Weiterhin ist es bekannt, Scheiben auf der dem Feuer zugekehrten oder auf beiden Seiten temperaturbeständig wärmereflektierend zu beschichten, wodurch ebenfalls eine Reduzierung der von der Scheibe ausgehenden Wärmestrahlung erfolgt.

Alle diese Schichten bewirken zwar eine hohe Wärmestrahlungsreflexion von z. T. über 75% und zeigen nur einen geringen Emissionsgrad (unter 25%) im Brandfall, jedoch verteuern diese Schichten das Produkt erheblich und sind darüber hinaus aus optischen Gründen nicht uneingeschränkt in Bauverglasungen einsetzbar.

Überraschenderweise tritt bei den Borosilikatgläsern während des langsamen Temperaturanstiegs der Scheiben im Brandfall, insbesondere bei hohen Temperaturen, eine Teilentmischung unter Entstehung einer zweiten, hochborsäurehaltigen Glasphase ein. Diese Teilentmischung tritt auf der Feuerseite des Glases auf, also auf der Brandseite und bewirkt dort eine Trübung des Glases, die den Durchgang der Wärmestrahlung signifikant erniedrigt. Die Folge davon ist eine Reduktion der Oberflächentemperatur und der Wärmestrahlung vor der Verglasung. Darüber hinaus kann sich das Glas – abhängig von der Zusammensetzung – durch diese Entmischung aussteifen. Kommen anstelle der Borosilikatgläser Alumosilikatgläser zum Einsatz, so werden ähnliche Effekte beobachtet. Es kommt jedoch bei Alumosilikatgläsern nicht zu einer Entmischung, sondern zu einer Oberflächenkristallisation, die jedoch dieselben Effekte hinsichtlich Minderung des Strahlendurchgangs und Aussteifung der Scheibe bei höheren Temperaturen besitzt.

Obwohl die Beschreibung der Erfindung im wesentlichen am Beispiel eines Brandschutzsicherheitsglases vorgenommen wurde, ist das erfindungsgemäße Glas auch besonders geeignet für die Herstellung von vorgespannten Glaskörpern, die sowohl Sicherheitsglasanforderungen erfüllen als auch eine hohe thermische Widerstandsfähigkeit besitzen müssen, z. B. für Lichtdome, Bullaugen, Glaskuppeln, Glastüren, Ofentüren (auch gebogen), Rauchschutztüren, Lampenschutzgläser, Backofenfenster und dergleichen.

## Beispiele

Soweit in den folgenden Beispielen Druckvorspannungen angegeben sind, wurden diese sowohl zerstörungsfrei durch spannungsoptische Messung der Doppelbrechung (Angaben in  $\text{N/mm}^2$ ) als auch nach Zerstörung der Scheibe durch Auszählen der Glaskrümel ( $n$  = mittlere Anzahl pro Zählfeld  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ ) und der mittleren Krümelgröße  $a$  (in  $\text{mm}^2$ ) quantifiziert. Erfüllt das Erscheinungsbild der Krümel die Anforderungen gemäß DIN 1249 an Sicherheitsglas, so ist das mit "erfüllt" angegeben. Ferner wurde noch die mechanische Stabilität der vorgespannten Scheiben gegenüber Pendelschlag z. B. nach BS 6206 oder DIN 52337 ermittelt und klassifiziert. Die Standzeiten im Brandversuch wurden gemäß DIN 4102 anhand der Einheitstemperaturkurve (ETK) ermittelt.

## Beispiel 1

Eine Borosilikat-Flachglasscheibe der Dicke 5 mm in dem Format  $1200 \text{ mm} \times 2000 \text{ mm}$  wurde mit einem Randeinstand von 15 mm in einen Stahlrahmen eingebaut und dem Brandversuch nach DIN 4102 unterzogen. Das Glas hatte die Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von: 74,0  $\text{SiO}_2$ ; 10,1  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 2,8  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3,5  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 3,6  $\text{K}_2\text{O}$ ; 2,7  $\text{CaO}$ ; 1,4  $\text{ZnO}$ ; 1,7  $\text{ZrO}_2$  und 0,2  $\text{TiO}_2$ .

Dieses Glas hat folgende Eigenschaften:  
 $\alpha_{20/300} = 4,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ;  $T_g = 585^\circ\text{C}$ ; oberer Kühlpunkt =  $601^\circ\text{C}$ ; Erweichungspunkt =  $860^\circ\text{C}$ ; Verarbeitungspunkt =  $1250^\circ\text{C}$ ;  $\sigma = 0,45 \text{ N/(mm}^2 \times \text{K)}$ ;  $\sigma \times (T_g - 20^\circ\text{C}) = 254 \text{ N/mm}^2$ ; mittlere Vorspannung =  $98 \text{ N/mm}^2$  ( $n > 150$ ,  $a < 18$ ); Krümelbild nach DIN 1249 = erfüllt; Pendelschlag nach BS 6206 = class A.  
 Die Standzeit (DIN 4102 Teil 13) im Brandversuch betrug  $> 60$  Minuten.

## Beispiel 2

Eine Borosilikatflachglasscheibe der Dicke 6 mm als Gegenscheibe einer Brandschutzisolierverglasung mit folgendem Aufbau: Floatglas (Dicke 4 mm) / Scheibenzwischenraum (12 mm) / Borosilikatsicherheitsglas (Dicke 6 mm) in einem Scheibenformat von  $1400 \text{ mm} \times 2400 \text{ mm}$  wurde in einen Stahlrahmen mit einem Randeinstand von 20 mm eingebaut und einem Brandversuch unterzogen. Das Glas hatte folgende Hauptbestandteile (in Gew.-% auf Oxidbasis):

73,70%  $\text{SiO}_2$   
 11,10%  $\text{B}_2\text{O}_3$   
 2,90%  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 2,20%  $\text{Na}_2\text{O}$   
 3,80%  $\text{K}_2\text{O}$   
 2,70%  $\text{CaO}$   
 1,60%  $\text{ZnO}$   
 2,00%  $\text{ZrO}_2$   
 0,10%  $\text{TiO}_2$

Die physikalischen Eigenschaften der Borosilikatflachglasscheibe waren folgende:

$\alpha_{20/300}$	$4,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
$T_g$	$590^\circ\text{C}$
OKP	$610^\circ\text{C}$
EW	$865^\circ\text{C}$
VA	$1260^\circ\text{C}$
$\phi$	$0,40 \text{ N/(mm}^2 \times \text{K)}$
$\phi \times (T_g - 20^\circ\text{C})$	$228 \text{ N/mm}^2$
mittl. Vorspannung	$92 \text{ N/mm}^2$ ( $n > 130$ , $a < 15$ )
Krümelbild nach DIN 1249	erfüllt
Pendelschlag nach BS 6206	class A

Die Standzeit dieser Verglasung im Brandversuch nach DIN 4102 Teil 13 war größer als 90 Minuten.

## Beispiel 3

6 Scheiben eines Alumosilikatflachglases der Dicke 6 mm in dem Format  $50 \times 50 \text{ cm}^2$  wurden in einen 6-Felder-Stahlrahmen mit einem Randeinstand von 20 mm eingebaut.  
 Das Glas hatte folgende mittlere Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

59,50%  $\text{SiO}_2$   
 5,50%  $\text{B}_2\text{O}_3$   
 15,00%  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 0,50%  $\text{Li}_2\text{O}$

0,70% Na<sub>2</sub>O  
 4,50% MgO  
 6,00% CaO  
 0,50% BaO  
 6,20% ZnO  
 1,20% ZrO<sub>2</sub>  
 0,10% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die physikalischen Daten waren die folgenden:

$\alpha_{20/300}$	$4,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
T <sub>g</sub>	655°C
OKP	653°C
EW	868°C
VA	1190°C
$\varphi$	0,46 N/(mm <sup>2</sup> × K)
$\varphi \times (T_g - 20^\circ\text{C})$	292 N/mm <sup>2</sup>
mittl. Vorspannung	92 N/mm <sup>2</sup> (n > 120, a < 20)
Krümelbild nach DIN 1249	erfüllt
Pendelschlag nach BS 6206	nicht getestet

Diese Scheibe konnte dem Feuer im Brandversuch gemäß DIN 4102 Teil 13 länger als 120 Minuten widerstehen.

#### Beispiele 4—18

Die Zusammensetzung von weiteren Borosilikatgläsern mit ihren physikalischen Eigenschaften sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Nr.	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	BaO	ZnO	ZrO <sub>2</sub>
4	73,50	9,00	1,50	5,00	1,00	3,00	1,00	1,00	2,00	3,00
5	74,70	11,00	2,00	2,40	3,00		2,40		2,00	2,50
6	77,60	9,00	1,50	2,50	2,95		2,35		1,60	2,50
7	75,45	10,00	2,50	2,00	3,60		2,35		1,60	2,50
8	75,90	10,00	2,00	2,20	3,45		2,35		1,60	2,50
9	75,05	10,00	2,50	2,00	4,00		2,35		1,60	2,50
10	74,80	10,00	2,50	2,00	4,25		2,35		1,60	2,50
11	74,25	11,00	2,50	2,30	3,50		2,35		1,60	2,50
12	73,65	10,00	3,50	3,05	2,70		3,00		1,60	2,50
13	74,50	10,00	2,50	2,00	4,55		2,35		1,60	2,50
14	73,50	11,05	2,90	2,00	4,25		2,70		1,60	2,00
15	73,60	11,05	2,90	2,00	4,15		2,70		1,60	2,00
16	73,60	11,10	2,90	2,20	3,90		2,70		1,60	2,00
17	73,70	11,10	2,90	2,20	3,80		2,70		1,60	2,00
18	74,20	11,10	2,90	1,70	3,80		2,70		1,60	2,00

Tabelle 3

Nr.	$\alpha_{20/300}$ $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	Tg °C	Tempera- tur bei 10 <sup>13</sup> dPas [°C]	Tempera- tur bei 10 <sup>7,6</sup> dPas [°C]	Tempera- tur bei 10 <sup>4</sup> dPas [°C]	$\gamma$ [N/ (mm <sup>2</sup> × K)]	$\gamma \times (T_g$ - 20°C) [N/mm <sup>2</sup> ]
4	4,50	579	579	831	1210	0,37	204
5	4,03	575	605	847	1240	0,33	182
6	3,95	589	617	859	1271	0,32	183
7	3,98	589	610	865	1283	0,33	184
8	4,07	585	611	848	1257	0,33	187
9	4,19	589	609	870	1260	0,34	194
10	4,23	589	610	864	1255	0,34	196
11	4,14	580	603	870	1241	0,34	188
12	4,40	597	609	848	1254	0,36	206
13	4,35	591	606	847	1252	0,35	202
14	4,32	587	601	837	1234	0,35	195
15	4,36	585	603	842	1232	0,35	200
16	4,37	589	602	834	1225	0,36	202
17	4,31	588	604	838	1244	0,35	199
18	4,25	599	606	858	1256	0,35	200

## Patentansprüche

1. Auf einer herkömmlichen Luft-Vorspannanlage vorspannbarer Glaskörper, der in vorgespanntem Zustand eine hohe Belastbarkeit gegen thermisch oder mechanisch induzierte Spannungen sowie Sicherheitsglaseigenschaften gemäß DIN 1249 oder BS 6206 (Krümelbruch) besitzt, insbesondere Glasscheibe für Brandschutzverglasungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß

- der Wärmeausdehnungskoeffizient  $\alpha_{20/300}$  zwischen  $3$  und  $6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,
- die spezifische Wärmespannung  $\phi$  zwischen  $0,3$  und  $0,5 \text{ N}/(\text{mm}^2 \times \text{K})$ ,
- die Glastransformationstemperatur Tg zwischen  $535$  und  $850^\circ\text{C}$ ,
- das Produkt aus spezifischer Wärmespannung  $\phi$  mal  $(T_g - 20^\circ\text{C})$  zwischen  $180$  und  $360 \text{ N}/\text{mm}^2$ ,
- die Temperatur bei der Viskosität  $10^{13} \text{ dPas}$  (oberer Kühlpunkt) über  $560^\circ\text{C}$ ,
- die Temperatur bei der Viskosität  $10^{7,6} \text{ dPas}$  (Erweichungspunkt) über  $830^\circ\text{C}$ ,
- und die Temperatur bei der Viskosität  $10^4 \text{ dPas}$  (Verarbeitungspunkt) unter  $1300^\circ\text{C}$  liegen.

2. Glaskörper nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

SiO <sub>2</sub>	73—78
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9—12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5— 4
Li <sub>2</sub> O	0— 4
Na <sub>2</sub> O	1— 5
K <sub>2</sub> O	1— 5
MgO	0— 3
CaO	1— 3
SrO + BaO	0— 2
ZnO	1— 2
ZrO <sub>2</sub>	0,5— 3
Σ Alkalioxide	5— 7
Σ MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO + ZrO <sub>2</sub>	6—10

und ggf. als Läutermittel NaCl, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CeO<sub>2</sub> in den üblichen Mengen.

3. Glaskörper nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

SiO <sub>2</sub>	57—64	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0— 6	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12—17	
MgO	0— 6	
CaO	5—19	
SrO + BaO	0— 6,5	10
ZnO	0— 7	
ZrO <sub>2</sub>	1— 5,5	
CeO <sub>2</sub>	0— 8	
TiO <sub>2</sub>	0— 4,5	
Σ MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO + ZrO <sub>2</sub> + CeO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub>	6—10	15

und ggf. als Läutermittel NaCl, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den üblichen Mengen.

4. Glaskörper nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch eine Druckvorspannung von 80—120 N/mm<sup>2</sup>.

5. Glaskörper nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4 in Form einer Glasscheibe mit einer Druckvorspannung von 80—120 N/mm<sup>2</sup> und einer Feuerwiderstandsdauer nach DIN 4102 von mindestens 30 min.

- L e r s i t e -